



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I464253 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：099101937

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 25 日

(51)Int. Cl. : C10G9/20 (2006.01)

(30)優先權：2009/01/26 美國 12/359,931

(71)申請人：魯瑪斯科技股份有限公司(美國) LUMMUS TECHNOLOGY INC. (US)
美國

(72)發明人：桑達蘭 肯達沙米 M SUNDARAM, KANDASAMY MEENAKSHI (IN)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

CN	1061771A	GB	884634A
US	2985698	US	6322760B1

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：6 共 35 頁

(54)名稱

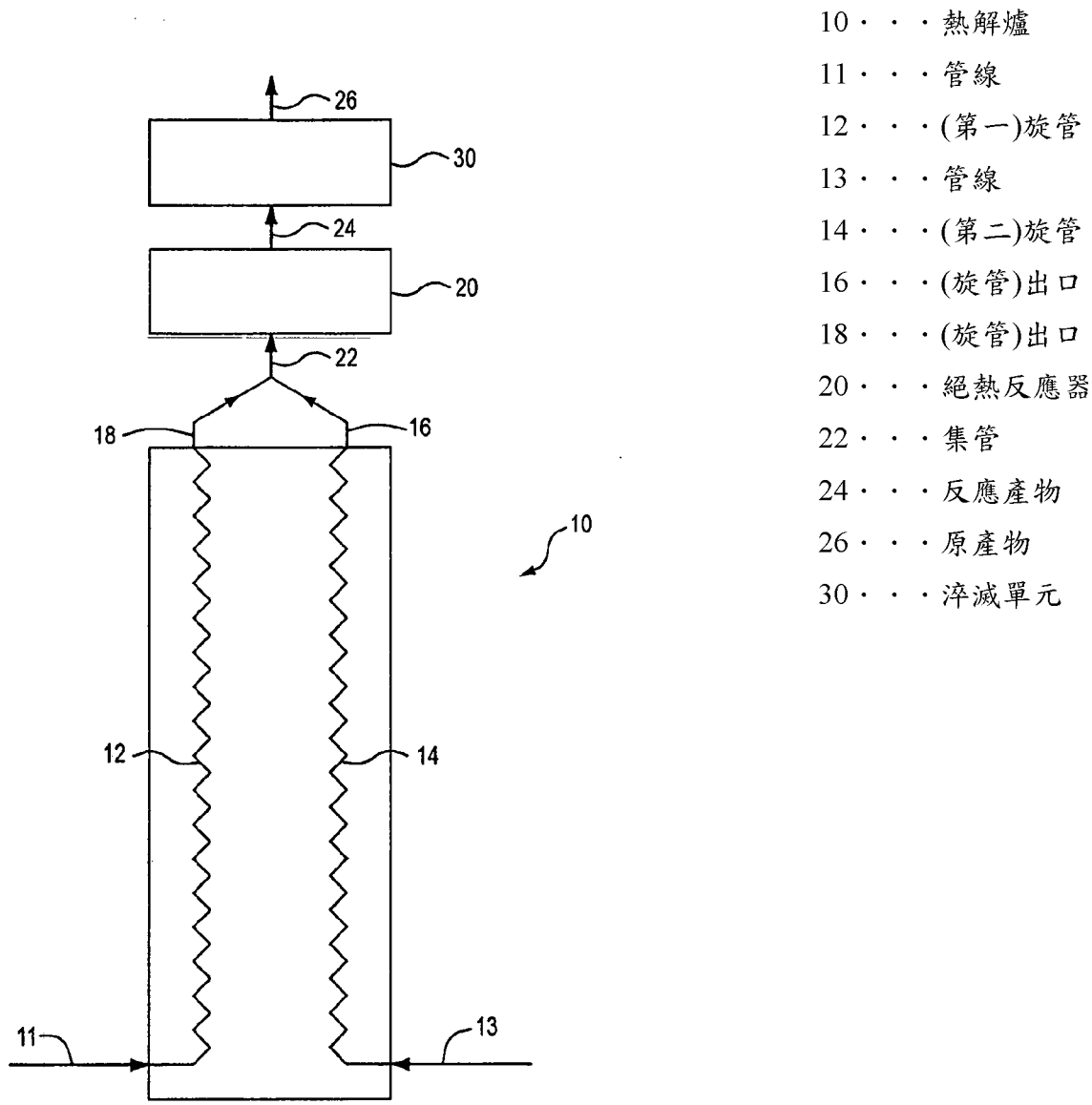
用以產製烯烴之絕熱反應器

ADIABATIC REACTOR TO PRODUCE OLEFINS

(57)摘要

用於從烴原料產製烯烴之方法係為提供的。在一觀點中，本發明之該等方法利用旋管通經由一熱解爐(pyrolysis furnace)以部分地轉化烴原料為烯烴，繼之在一絕熱反應器中進一步轉化該烴原料。在該熱解爐中之該等旋管一部份運載該烴原料而其餘部分僅運載蒸汽。在一段選擇時間之後，流經由該等旋管之物質係為轉換的。藉由將蒸汽流經由先前已含有該烴原料之該等旋管，線上除焦可以實現。在另一觀點中，一高溫反應器係使用以轉化甲烷或天然氣為烯烴。

Processes for production of olefins from hydrocarbon feedstocks are provided. In one aspect, the processes of the present invention utilize coils passing through a pyrolysis furnace to partially convert a hydrocarbon feedstock to olefins, followed by further conversion of the hydrocarbon feedstock in an adiabatic reactor. A portion of the coils in the pyrolysis furnace carry the hydrocarbon feedstock and the remainder carry steam only. After a selected period of time, the material flowing through the coils is switched. By flowing steam through the coils that had previously contained the hydrocarbon feedstock, on-line decoking can occur. In another aspect, a high temperature reactor is used to convert methane or natural gas to olefins.



第 1 圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99101937

※ 申請日：99. 1. 25

※ IPC 分類：C10G 9/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用以產製烯烴之絕熱反應器

ADIABATIC REACTOR TO PRODUCE OLEFINS

二、中文發明摘要：

用於從烴原料產製烯烴之方法係為提供的。在一觀點中，本發明之該等方法利用旋管通經由一熱解爐(pyrolysis furnace)以部分地轉化烴原料為烯烴，繼之在一絕熱反應器中進一步轉化該烴原料。在該熱解爐中之該等旋管一部份運載該烴原料而其餘部分僅運載蒸汽。在一段選擇時間之後，流經由該等旋管之物質係為轉換的。藉由將蒸汽流經由先前已含有該烴原料之該等旋管，線上除焦可以實現。在另一觀點中，一高溫反應器係使用以轉化甲烷或天然氣為烯烴。

三、英文發明摘要：

Processes for production of olefins from hydrocarbon feedstocks are provided. In one aspect, the processes of the present invention utilize coils passing through a pyrolysis furnace to partially convert a hydrocarbon feedstock to olefins, followed by further conversion of the hydrocarbon feedstock in an adiabatic reactor. A portion of the coils in the pyrolysis furnace carry the hydrocarbon feedstock and the remainder carry steam only. After a selected period of time, the material flowing through the coils is switched. By flowing steam through the coils that had previously contained the hydrocarbon feedstock, on-line decoking can occur. In another aspect, a high temperature reactor is used to convert methane or natural gas to olefins.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10...熱解爐	18...(旋管)出口
11...管線	20...絕熱反應器
12...(第一)旋管	22...集管
13...管線	24...反應產物
14...(第二)旋管	26...原產物
16...(旋管)出口	30...淬滅單元

五、本案若有化學式時，請揭示最能呈現發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於用於產製烯烴之改良方法。在一觀點中，本發明之該等方法利用旋管通經由一熱解爐之以部分地轉化一烴原料為烯烴，繼之以在一絕熱反應器中進一步轉化該烴原料。在另一觀點中，一高溫反應器係使用以轉化甲烷或天然氣為烯烴。

【先前技術】

發明背景

烯烴，諸如乙烯及丙烯，係為有價值之烴類，該等者係使用於諸如聚乙烯及聚丙烯產物等之產製。烯烴典型地係藉由一烴原料之熱裂解而產製。在一熱裂解方法中，諸如石油腦(naptha)之重質烴類於一上升溫度下進行裂解以產製含有從2至4個碳原子之烯烴。

用於裂解重質烴類以產製烯烴存在著數種方法。在一普遍使用之方法中，該被轉化之原料係藉由將該原料在數個旋管之中通經由一爐以在該爐中加熱。該等旋管係配置以提升從該爐之內部至該旋管之中之該原料的熱傳遞。該原料係加熱及裂解的，且源自該旋管、在該出口中之該裂解流出液係為淬滅的以終止該裂解反應。

在此方式中之烴類裂解導致各種副產物之形成，包括焦炭。焦炭形成於該旋管之內表面上且抑制了從該爐至該烴原料之熱傳遞。在該等旋管中形成之焦炭數量係直接地

相關於該煙原料之轉化程度。因為輻射熱係供給至該等金屬旋管，焦炭沈澱抑制了熱傳遞且造成該等金屬旋管溫度之升高，該者可以導致該等旋管之損害。在某點上，該焦炭積垢抑制熱傳遞至該等旋管必須被離線取下用於除焦之程度。除焦典型地係使用蒸汽與空氣執行以燒掉該等旋管內部之焦炭。因為該除焦方法要求該設備離線取下，源自該反應器之烯烴產製在該除焦過程期間係暫停的。

為了降低焦炭形成之該數量，稀釋蒸汽可能添加至該原料。舉例而言，在一習知方法中，一煙原料經由在一爐之對流段中之一或多個旋管進入該熱解爐。稀釋蒸汽係添加至每一旋管，藉由此，蒸汽對進料之一恆定比率係維持的，典型地每磅煙進料在0.3至0.6磅蒸汽之該範圍中。該蒸汽/進料混合物可能在進入該輻射段之前進一步於該爐之對流段中加熱，其中，該蒸汽/進料混合物係加熱至用於裂解及轉化該煙類至烯烴所要求之該溫度。在該混合料中之該稀釋蒸汽降低了在該等管子中之焦炭形成。源自該等旋管之該流出液然後係淬滅的且該原產物係傳送用於儲存或加工。

即使伴隨稀釋蒸汽之使用，焦炭形成係為一問題。在某些方法中，絕熱反應器已於一熱解爐下游使用以使煙類至烯烴之改良轉化成為可能，而同時降低在該輻射區中之該等旋管之積垢。在這些方法中，上文描述之一熱解爐類型係為使用的，而該等反應條件，特別是溫度與流速，係為控制的以降低煙至烯烴在該爐之該等旋管之中的轉化。

在該等旋管之中降低之該轉化導致了降低之焦炭形成。一下游絕熱反應器係使用的以進一步轉化該原料為烯烴，從而改良該整體轉化。即使在這些方法中，焦炭形成要求用於除焦之定期性的停機時間。

在上文描述之該等方法中，諸如石油腦之重質烴類係使用做為該原料。使用諸如甲烷或天然氣之輕質烴類做為原料以產製烯烴係為受限的，因為甲烷之轉化要求一起始劑或相對高之溫度(高於 1100°C)。該等要求溫度係高於在一熱解爐中典型獲得之溫度者。舉例而言，從甲烷產製烯烴之班森法(Benson process)使用氯做為高溫下之一自由基起始劑。此方法引起非常腐蝕性之狀態，且所以係昂貴且難以運作的。

另一種使用以轉化甲烷為烯烴之方法係為甲烷之氧化偶合。在此方法中，該甲烷係部分地燃燒，且一適合之催化劑係為要求的以促進該轉化反應。

因為甲烷與天然氣相較於其他烴類係為豐富且相對不昂貴的，具有一個用於轉化甲烷與天然氣為烯烴之改良方法將為所欲的。其亦為所欲的是，具有一個用於裂解石油腦或其他烴類之方法，該方法導致該反應器或熱解爐用於除焦之停機時間之降低。

【發明內容】

發明概要

本發明係關注用於從一烴原料產製烯烴之改良方法等。在該方法之一實施例中，具有數個旋管之一熱解爐係

使用以裂解一烴原料。在運作之第一時期期間，該數個旋管之一或多個運載該烴原料與稀釋蒸汽之一混合料，而該數個旋管之其餘者僅運載蒸汽。在該熱解爐之中，該等旋管之該等內含物係為加熱的。在運載烴類與蒸汽之混合料之該一或多個旋管中，該烴類係加熱至足以獲得該烴類至烯烴之部分轉化之一溫度。該溫度及該滯留時間係控制以獲得該烴類所欲之一轉化程度。

在僅運載蒸汽之該等旋管中，在該等旋管中之該蒸汽係過熱的。該等旋管流出液係合併且傳送至一絕熱反應器用於進一步轉化該原料為烯烴產物。合併該等旋管流出液導致流體-流體之熱傳遞，且在該絕熱反應器中轉化該烴原料為烯烴所要求之該能量係由該過熱蒸汽中所提供。源自該絕熱反應器之該產物係進料至一淬滅單元以降低該等氣體之溫度並停止該轉化反應。源自該淬滅單元之該產物流可能傳送用於儲存或進一步加工。

因為蒸汽可以獨自地使用以除焦積垢之輻射旋管等，在一選擇時間之後，經由該等管子之該流動可以被轉換且該熱解爐運作朝向一第二時期。在該運作之第二時期期間，僅有蒸汽流經由先前已包括烴進料之該等旋管。在該運作之第一時期期間沈積在這些旋管中之焦炭將會降低或消除的，因為該蒸汽溫度係為高的且該運作期間係為長的。在該運作之第二時期之末期，經由該等旋管之該流動可以再次轉換以提供在該運作之第二時期期間使用於烴裂解之該等旋管之除焦。該物質流動在此方式中可以如要求

的改變以獲得煙類至烯煙所欲之轉化。藉由相繼地改變在該等旋管中所運載之物質，該等旋管之線上除焦係實現，該者導致介於離線除焦關機之間的較長運轉時間。

該熱解爐可能設計以具有用於預熱該煙原料之一對流區及該煙原料於其中係加熱至轉化為烯煙所要求之溫度之一輻射區。在其他實施例中，熱量可能從該淬滅單元回收以生成至少部分用於該方法所要求之稀釋蒸汽。

在該方法之另一實施例中，甲烷或天然氣係轉化為烯煙。在此實施例中，一反應器係提供的，該者使用一陶瓷絕緣材料在該內部係絕緣的。該反應器可能為具有一內部陶瓷絕緣之一管狀反應器。

氫及氧係引入該反應器之第一階段並燃燒。典型地小於化學計量之氧係使用的。該燃燒在該反應器之第一階段產生非常高之溫度，典型地 1200°C 或更高。氫自由基亦係從過量氫生成。甲烷或天然氣係注入該反應器之第二階段中並解離以形成 CH_3 ·自由基。一自由基反應係起始的並生成氫、乙炔、乙烯及少量之重質煙類。用於該反應所要求之熱量係藉由冷卻在該反應器之第一階段中生成之該等熱氣體而提供。源自該反應器之該流出液係充分地冷卻使其得以在一傳統設備中淬滅。

在該方法之該等優勢之中，是較長的運轉時間及較高的線上因數(on-line factors)改善了該方法之經濟情況。相較於其他方法，較高之烯煙產出亦可能獲得的。此外，在某些實施例中，較不昂貴之甲烷或天然氣可能使用做為一原

料。該方法之其他優勢依據下文提出之詳細說明對熟習該項技藝者將為顯而易見的。

圖式簡單說明

第1圖係為本發明之該方法之一實施例之示意圖，其呈現一雙旋管熱解爐。

第2圖係為本發明之一實施例之示意圖，其中，該熱解爐具有一對流區及一輻射區，且稀釋蒸汽係注入該煙進料先於進入該輻射區。

第3圖係為第2圖之該熱解爐之一示意圖，該熱解爐具有一蒸汽鼓及用於自一淬滅單元回收熱量之連結管線。

第4圖係為該方法之一實施例之一圖解，在其中，一反應器係使用於裂解甲烷或天然氣以形成烯烴。

第5圖係為一曲線圖其呈現於不同反應器溫度下甲烷轉化為烯烴之百分比相對於該反應器中之滯留時間。

第6圖係為用於裂解甲烷或天然氣以形成烯烴之一管狀類型反應器之一圖解。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

在本發明之該方法之一實施例中，一煙原料係使用一熱解爐及一絕熱反應器裂解以形成烯烴產物。一般地，該熱解爐係由數個旋管所組成。該數個旋管之一部分含有被裂解之該煙原料，舉例而言，諸如石油腦，及稀釋蒸汽。該數個旋管之其餘部分僅含有蒸汽。當該煙及蒸汽流通經由該熱解爐時，該煙原料係部分地轉化為烯烴。在僅含有

蒸汽之該等旋管中，當其通經由該熱解爐時，該蒸汽係過熱的。

源自該等旋管之該出口係合併的且進料至一絕熱反應器，在其處該煙原料之額外轉化係發生。由於在該合併流中的流體-流體熱傳遞，在該過熱稀釋蒸汽中之該熱量將提供在該絕熱反應器中用於該煙類之額外轉化之該必須能量。

在該等旋管中煙類至烯煙之轉化生成各種副產物，包括在該等旋管之內表面上之焦炭。在一段時間之後，流入該等旋管中之該物質係轉換的，且運載該煙原料及稀釋蒸汽之該等旋管將僅運載蒸汽，而同時曾經僅運載蒸汽之該等旋管將運載該煙原料與稀釋蒸汽。藉由僅將蒸汽通經由先前曾運載該煙原料及蒸汽之該等旋管，沈積在該旋管中之焦炭將會降低或移除的。這樣使得該爐介於關機用於除焦之間的較長運作成為可能。

源自該絕熱反應器之出口係進料至一淬滅單元以冷卻該合併之氣體流並終止該煙轉化反應。源自該淬滅單元之該產物流係傳送用於儲存或進一步加工。

本發明此觀點之實施例等之說明係於下文提供。其將為不言而明的是這些說明係提供做為例子而非意欲限制本發明之全部發明範圍為於此所說明或在該等附加請求項中所陳述者。

該方法之一實施例之圖解係呈現於第1圖中。在此圖解中，一雙旋管爐係為呈現的。對熟習該項技藝者而言，其

將為不言而明的是，利用下文描述之該方法之爐可能含有任何數目之旋管。此外，在含有多於雙旋管之一爐中，該等旋管可能配置，藉由此，各種流動組態 (flow configurations) 係為使用的，諸如，舉例而言，雙煙進料/蒸汽旋管及一僅有蒸汽之旋管、三煙進料/蒸汽旋管及兩個僅有蒸汽之旋管.....等等。熟習該項技藝者使用於此提供之訊息可以輕易地決定如何配置在該熱解爐中經由該等旋管之流動以達成該煙原料所欲之轉化。

參照第1圖，具有雙旋管(12)、(14)之一熱解爐(10)係為呈現的。在運作之第一時期期間，旋管(12)係經由管線(11)進料該被裂解之煙原料與該稀釋蒸汽之一混合物。稀釋蒸汽對煙原料之該比例典型地係於0.1至1.0重量份之該範圍中。假若有需要，該煙原料可以在沒有稀釋蒸汽下進料至該熱解爐。至旋管(12)之該煙原料可以在添加稀釋蒸汽之前或之後預熱的。如下文所描述，在某些實施例中，該熱解爐可能包括一對流段以在該煙原料與蒸汽合併之前對其提供預熱。該煙原料典型地係於從250°C至750°C之一溫度下進料至該熱解反應器。

在該運作之第一時期期間，旋管(14)係僅經由管線(13)進料蒸汽。該蒸汽典型地係於從150°C至800°C之一溫度下進料。該等旋管通經由該熱解爐，在該處每一旋管之內容物係藉由該熱解爐內壁內之燃燒器而加熱。

當在旋管(12)中之該煙原料通經由爐(10)時，該煙原料係加熱至一溫度其足以轉化該煙原料之一部分為烯烴，典

型地至從700°C至800°C之一溫度。在該等旋管中之流速係維持的以達成該煙進料在該爐中所要求之一滯留時間以獲得所欲之煙轉化程度。典型地在該爐中之滯留時間係從100毫秒至800毫秒。在旋管(12)中之煙類一部分係轉化為烯煙。該轉化度係藉由調節在該反應器中之溫度與滯留時間而控制。煙類在該爐中之轉化係低於使用於煙裂解之傳統熱解爐，且可能在約50%之該範圍中。因為該煙轉化係低於在傳統爐中，較少之焦炭係於該爐之該等旋管之中形成。

當旋管(14)中之該蒸汽通經由該爐時，該蒸汽係過熱的。典型地，該蒸汽將於從10 psig至200 psig之壓力下過熱至從900°C至1100°C之溫度。此蒸汽係過熱的，因為該蒸汽之比熱係為低的且在該旋管中對煙類轉化係沒有熱量要求的。因為在此運作期中旋管(14)係沒有發生煙轉化，所以沒有焦炭形成。

源自該爐(10)之該等旋管出口(18、16)係於一集管(header)(22)中合併並進料至一絕熱反應器(20)。由於在該熱解反應器中之該煙轉化，該旋管出口溫度典型地係從750°C至1000°C。該絕熱反應器可能為一個別之反應器容器，或其可能為該等旋管或該合併旋管集管(22)之一延伸，該者具備擴大之直徑。因為該絕熱反應器係不暴露於在該熱解爐中的熱煙道氣，該反應器可能係絕緣的以最小化至該環境之熱損失。還有，較不昂貴的材料可能使用於該絕熱反應器。該等入口與出口較佳地係設計以最小量之壓力下降促進煙類與蒸汽之迅速混合，並最小化或消除在該反應器

中之靜滯區(dead zone)。該設計應最小化在該絕熱反應器中之焦炭形成。

該反應器之體積，及該管狀反應器長度對直徑之比率，係選擇以提供一適當之滯留時間用於發生該所欲之煙進料轉化。多數個絕熱反應器可能使用的。每一絕熱反應器可能直接連接至一淬滅單元。在一實施例中，該淬滅單元係為一傳遞管線交換器(transferline exchanger)，且該絕熱反應器係併入該傳遞管線交換器設計中。傳遞管線交換器典型地係設計以最小化該入口滯留時間。藉由設計該傳遞管線交換器以提高該入口滯留時間使得煙類得以進一步轉化，該傳遞管線交換器之入口段可以作用為一絕熱反應器。這樣可以最小化該系統之總成本或消除對一個別絕熱反應器之需求。

在多數個旋管係使用於一爐中者，二或多個旋管可能進料至單獨一個之絕熱反應器中。一單獨之旋管亦可能進料至多數個絕熱反應器，諸如多數個絕熱反應器其如上文描述與一傳遞管線交換器整合者。該淬滅單元亦可能為一傳統之殼狀及管狀熱交換器、一雙套管交換器(double pipe)或線型交換器、或一快速淬滅器。

在該絕熱反應器中，該過熱蒸汽提供用於進一步轉化該煙類為烯烴之能量。該等合併之氣體在該絕熱反應器中之轉化過程期間係為冷卻的，典型地至從950°C至700°C之一溫度。70%或更大之整體轉化速率可能達成的。

該反應產物(24)係從該絕熱反應器進料至一淬滅單元

(30)。因為該等氣體係於該絕熱反應器中冷卻，熟習該項技藝者所知悉之任何類型的淬滅單元可能被使用的。對該淬滅單元之冷卻可能藉由一外部之冷卻源所提供，或如下文描述，熱量可以經由該淬滅過程回收，用於使用在生成該方法所要求之蒸汽。在一實施例中，一傳遞管線交換器(TLE)類型之淬滅單元可能使用在該方法中。該淬滅原產物(26)係從該淬滅單元傳送用於儲存或進一步加工。

在一段選擇時間之後，經由旋管(14)與(16)進料之該等物質係轉換至運作之第二時期。僅有蒸汽係經由第一旋管(12)進料，且煙類與蒸汽之一混合料係經由第二旋管(14)進料。流經由旋管(12)之該蒸汽移除了該運作之第一時期期間沈積在該旋管中之焦炭。此線上除焦使得該系統在離線除焦之間得以運作較長之一段時間。在該第二旋管(14)中之煙類係如上文描述轉化為烯烴且與在第一旋管(12)中生成之該蒸汽在集管(22)中合併。該溫度、流速及其他條件在該運作之第二時期期間係如上文描述般維持。

在該運作之第二時期末期，經由該等旋管之流動可以再次轉換以提供在該運作之第二時期期間使用於裂解煙之該等旋管之除焦。該物質流可以在此方式中如要求地改變以獲得煙類至烯烴該所欲之轉化而同時維持在該等旋管中降低之焦炭程度。藉由相繼地改變在該等旋管中所運載之物質，該等旋管之線上除焦係實現，該者導致用於離線除焦關機之間較長之一運轉時間。

參照第2圖，該方法之另一實施例之圖解係為呈現的，

在其中該熱解爐(110)包括一對流段(109)及一輻射段(111)。在運作之第一時期，煙進料(108)進入該爐(110)對流段(109)之中的第一旋管(112)以被預熱的。該煙原料典型地係於從30°C至200°C之一溫度下進料至該熱解反應器中。該熱解爐之對流段典型地係維持在從100°C至1200°C之一溫度下。在預熱之後，該煙原料(113)係與稀釋蒸汽(119)混合且該煙/蒸汽混合料(125)係進料至在該爐輻射段(111)之中之旋管(125)。在該輻射段(111)中，該煙/蒸汽混合料係加熱且該煙類係部分地轉化為烯煙。該熱解爐之輻射段典型地係於從1000°C至1300°C之溫度下運作，且該煙/蒸汽混合料係加熱至從700°C至850°C之一溫度。在該爐輻射段之滯留時間典型地係從100毫秒至800毫秒。在第2圖所呈現之該實施例中，稀釋蒸汽係於該爐外部添加至該預熱之煙原料。假若有需要的話，該蒸汽添加管線可能在該爐壁內注入該稀釋蒸汽至該旋管中。

在第二旋管(129)，蒸汽係經由蒸汽管線(121)進料且經由旋管(129)通經由該輻射段(111)。該蒸汽於稀釋蒸汽溫度下進入，且在該爐之輻射段中係過熱的。該蒸汽典型地係從10 psig至200 psig之一壓力下過熱至從900°C至1100°C之一溫度。

或者，在該運作之第一時期期間，蒸汽可能經由管線(107)進料至旋管(114)並於對流段(109)中預熱。該蒸汽將經由管線(115)與(123)流至在該爐輻射段中之旋管(129)。假若有需要，該蒸汽之一部分可以經由該對流段進料而額外之

蒸汽可以經由管線(121)添加。該蒸汽係如上文描述般在該爐之輻射段中過熱的。

該等旋管出口(118)與(116)係於集管(122)中合併且進料至一絕熱反應器(120)。旋管出口溫度典型地係從750°C至1000°C。該絕熱反應器可以為上文描述之該等類型。在該絕熱反應器中，該過熱蒸汽藉由流體-流體熱傳遞提供能量用於該煙類至烯煙之進一步轉化。該等合併氣體在該轉化過程期間係為冷卻的。70%或更大之整體轉化速率可以達成的。該反應產物(122)係從該絕熱反應器(124)進料至一淬滅單元(130)。因為該等氣體係於該絕熱反應器中冷卻，熟習該項技藝者所知悉的任何類型之淬滅單元可能被使用的。舉例而言，一傳遞管線交換器(TLE)類型之淬滅單元可能在該方法中使用。該淬滅原產物(126)係從該淬滅單元傳送用於儲存或進一步之加工。

在一段選擇時間之後，經由旋管(127)與(129)進料之該等物質係轉換朝向運作之第二時期。在該運作之第二時期期間，進料管線(107)提供煙原料至該爐(110)對流段(109)之中之旋管(114)以被預熱的。在預熱之後，該煙流(115)係與稀釋蒸汽(121)混合且該煙/蒸汽混合物(123)係進料至該爐輻射段(111)之中之旋管(129)。在該輻射段(111)中，該煙/蒸汽混合物係加熱的且該煙類係如上文描述般部分地轉化為烯煙。

在旋管(127)中，蒸汽係經由蒸汽管線(119)進料且經由旋管(127)通經由該輻射段(111)。該蒸汽於稀釋蒸汽溫度下

進入，且如上文描述般在該爐之輻射段中係過熱的。

或者，在該運作之第二時期期間，蒸汽可以經由管線(108)進料至旋管(112)且在對流段(109)中加熱。該蒸汽將流經由管線(113)與(125)至該爐輻射段中之旋管(127)。假若有需要，該蒸汽之一部分可以經由該對流段進料，且額外之蒸汽可以經由管線(119)添加。該蒸汽係如上文描述般在該爐之輻射段中過熱的。

流經由在該爐輻射段(111)中之旋管(129)之該蒸汽移除了該在該運作之第一時期期間沈積在旋管(129)中之焦炭。此線上除焦使得該系統得以在離線除焦之間運作較長之一段時間。在該運作之第二時期期間，旋管(129)中之該煙類係如上文描述轉化為烯烴且與源自旋管(127)之該過熱蒸汽在集管(122)中合併並如上文描述般進料至一絕熱反應器(120)及淬滅單元(130)。該產物流(126)係傳送用於儲存或進一步加工。

在該運作之第二時期末期，經由該等旋管之流動可以再次轉換以提供在該運作之第二時期期間使用於裂解煙之該等旋管之除焦。該物質流可以在此方式中如要求地改變以獲得煙類至烯烴該所欲之轉化而同時維持在該等旋管中降低之焦炭程度。藉由相繼地改變在該等旋管中所運載之物質，該等旋管之線上除焦係實現，該者導致用於離線除焦關機之間較長之一運轉時間。

在第3圖中呈現之該方法之另一實施例中，在該淬滅單元中回收之熱量係使用以提供用於該方法之蒸汽。現今參

照第3圖，在此實施例中，第2圖之該熱解爐係伴隨著添加至該系統之一蒸汽鼓(140)而使用。該熱解爐(110)及絕熱反應器(120)係如上文描述般運作以轉化一烴進料為烯烴產物。該蒸汽鼓(140)係藉由進料管線(142)及蒸汽回流管線(144)連接至該淬滅單元(130)。源自該蒸汽鼓(140)之水係進料至該淬滅單元(130)以提供該產物流在該淬滅單元中至少部分之冷卻負載。該水可能從該蒸汽鼓抽吸至該淬滅單元，或一熱虹吸系統可能使用的。

蒸汽係於該淬滅單元中生成且經由管線(144)回饋至該蒸汽鼓。該蒸汽溫度係如要求地控制以獲得在該淬滅單元中該必須之冷卻。典型地，來自該淬滅單元之蒸汽溫度將為從160°C至330°C。

進料水係經由進料管線(146)提供至該蒸汽鼓(140)。該進料水可以如第3圖中所呈現般在該熱解爐(110)之對流段中預熱。或者，該進料水可以在一個別之熱交換器或鍋爐中預熱。在該蒸汽鼓中生成之蒸汽可以進一步藉由經由管線(148)進料該蒸汽至該熱解爐(110)之對流段(109)而加熱。或者，該蒸汽可以進一步在一個別之熱交換器或鍋爐中加熱。藉由在此方式中生成至少部分用於該方法之之該稀釋蒸汽，該方法係更有效率的且較少之熱量輸入係為要求的。高壓蒸汽於250°C至330°C亦可能在此方式中生成且可能在該熱解爐中過熱的。

下列該等例子係為預示的且說明該方法之一實施例可能如何執行，相較於一習知方法。兩者例子都說明在一傳

統熱解爐中雙旋管之運作。

例子1

下列之例子假定在一傳統熱解爐中之雙裂解旋管，旋管1與旋管2。在該裂解以形成烯烴之習知方法之下，每一旋管含有一流其包含1000 Kg/h之石油腦及500 Kg/h之稀釋蒸汽之一混合料。進料轉化在旋管出口溫度約850°C時係為75%。

例子2

在此例子中，具備雙裂解旋管之熱解爐係假定的。旋管1運載2000 Kg/h之石油腦及400 Kg/h之稀釋蒸汽。藉由控制在該爐中之滯留時間，在此旋管中之該石油腦在該熱解爐中係裂解至約50%之轉化。藉由維持一較短之滯留時間，該旋管出口溫度將為約850°C。在旋管2中，大約1800 Kg/h之蒸汽係運載的。在旋管2中之該蒸汽係於該爐中過熱至約1000°C。在旋管1中之該石油腦/蒸汽混合料係與源自旋管2之該蒸汽在該爐外部之一絕熱環境中混合。在該過熱蒸汽中之該能量提供了用於進一步轉化該烴類所要求之該能量。70%或更大之總轉化可能獲得的。

在一段時間之後，經由該等旋管之該流動係轉換的。旋管1僅運載蒸汽且旋管2運載該石油腦/蒸汽混合料。在旋管1中之該蒸汽流移除了一些或所有在先前運作期間於該旋管上形成之焦炭。

甲烷轉化

在該方法之另一實施例中，一反應器係使用以轉化甲

烷為烯烴。甲烷在傳統熱解爐溫度下不能被轉化為烯烴。在本發明之此實施例中，氫與少於化學計量之氧在一反應器中燃燒以在該反應器中產生1200°C或更高之一溫度。該過量氫形成氫自由基，該者促進了該甲烷轉化反應。甲烷係注入該反應器中，在該處其解離以形成 $\text{CH}_3\cdot$ 自由基。此啟動了一自由基反應，該者導致氫、乙炔、乙烯及少量之重質烴類與焦炭之形成。該乙炔可以被氫化以產生額外之乙烯。

在本發明此實施例中使用之一反應器之圖解係呈現於第4圖中。反應器(200)包含側壁(206)、底壁(216)及頂壁(218)。該等側壁、底壁及頂壁可能由任何適合之材料組成，且典型地諸如鋼鐵之一金屬將為使用的。頂壁(218)包括一產物管線(214)以從該反應器移除該產物流。歸因於在該反應器中生成之該高溫，該反應器之該等側壁、底壁及頂壁包括絕緣層(208)。該絕熱層典型地係為一陶瓷材料。該等使用之陶瓷材料可以包括礬土、碳化矽、矽-鋁、金剛砂或熟習該項技藝者所知悉之其他傳統陶瓷材料。該陶瓷絕緣可能包括一催化劑物質以進一步促進甲烷至烯烴之該轉化。

其應為注意的是，該反應器係非受限於第4圖中所呈現者及上文所描述之該組態。該反應器可能在任何組態中，包括如下文描述之一管狀類型反應器。

反應器(200)包括一第一階段(210)及一第二階段(220)。在該第一階段(210)中，氫係經由管線(202)進料，且

與經由管線(204)進料、少於該化學計量之氧燃燒。在一莫耳基準上，進料至該反應器第一階段之該氫比氧之比例係從2至10。該氫與氧之燃燒將會產生大量在蒸汽形式中之水。該過量氫中之一些可能形成可以促進甲烷轉化之氫自由基。充足的氫與氧係燃燒以升高在該反應器第一階段中之該等氣體溫度至1200°C或更高。其應為注意的是，假若氫係不可得的，甲烷可能使用以升高在該第一階段中之溫度。假若甲烷係使用的或其他烴類係存在該第一階段中，CO與CO₂將會被產生的，且水之產生將會稍微變少。

在該反應器之第二階段(220)中，甲烷係經由管線(212)注入該等加熱氣體。該甲烷解離以形成CH₃·自由基，啟動一自由基反應並形成氫、乙炔與乙烯，及少量之重質烴類與焦炭。如於第5圖中所呈現，當溫度提高時，源自甲烷之該烯烴產出提高，且在該反應器中之該滯留時間可以被縮短。於較長之滯留時間下，大量的碳係產生的。為了獲得該所欲之烯烴產物，在該反應器中之滯留時間典型地係維持在0.5秒之下，且更佳地少於0.2秒。在這些滯留時間下，該產物典型地可能含有約50%重量份之乙烯及45%重量份之乙炔。苯(約1%重量份)及其他重質烴類(剩餘者)亦為產生的。

該產物氣體係經由產物管線(214)從該反應器排出且傳送用於淬滅。當該甲烷係轉化為該烯烴產物時，用於該吸熱轉化反應所要求之熱量係由在該反應器之第一階段中所形成之熱氣體所提供。這樣冷卻了該氣體之溫度，藉由此，

在該第二階段之末期，該合併之產物氣體可以使用傳統之設備淬滅，諸如，舉例而言，一傳遞管線交換器。典型地，該產物氣體之溫度將從 800°C 至 1100°C 。因為該溫度典型地係藉由在該反應器第二階段中之該等反應充分地降低，對冷卻該產物氣體流係沒有要求特殊之裝置或方法。

第6圖呈現在轉化甲烷為烯烴中使用之一管狀類型反應器之一橫截面圖解。該管子可能由任何適宜之物質組成，且典型地係為諸如鋼鐵之一金屬。該金屬壁(306)已固定一絕緣物質(308)於該內徑上。該絕緣物質典型地係為上文描述之陶瓷類型。或者，該整個反應器管子可能包含一陶瓷材料。該絕緣層可能如上文描述般包括一催化劑。

如第6圖中所呈現，反應器(300)包括一第一段(310)及一第二段(320)。在該第一段(310)中，氫係進料至該管子(302)中且少於該化學計量之氧係經由管線(304)注入。其將為不言而喻的是，假若有需要，氧可以經由該管子進料至該第一段且氫可以經由管線(304)注入該第一部份

該氫與氧在該第一段中燃燒。該氫與氧之燃燒將會如上文描述產生大量在蒸汽形式中之水及氫自由基。充分的氫與氧係燃燒以升高在該反應器第一階段中的該等氣體之溫度至 1200°C 或更高。如上文所討論，假若氫係非可得到的，甲烷可能使用以升高在該第一階段中之溫度。假若甲烷係使用的或其他烴類係存在於該第一階段中，CO與CO₂將會產生，且水之產生將會稍微的不同。

在該管子之第二段(320)中，甲烷係經由管線(312)注入

該等加熱氣體中。該甲烷解離以形成 CH_3^{\cdot} 自由基，啟動一自由基反應並形成氫、乙炔與乙烯，及少量之重質烴類與焦炭。在該反應器第二階段中之該滯留時間與該溫度係如上文描述般控制以獲得該所欲之甲烷轉化。該產物氣體係經由該管子末端(314)從該反應器排出並傳送用於淬滅。如上文描述，當該甲烷係轉化為該烯烴產物時，用於該吸熱轉化反應所要求之該熱量係由在該管子第一段中所形成之該熱氣體所提供。這樣冷卻了該氣體之溫度，藉由此，在該第二段之末期，該合併之產物氣體可以使用傳統設備淬滅，諸如，舉例而言，一傳遞管線交換器。所以，對冷卻該產物氣體流係沒有要求特殊之裝置或方法。

在上文描述之該方法所有該等實施例中，甲烷及/或石油腦係說明為該烴原料。對熟習該項技藝者而言，其將為不言而明的是，任何烴進料，包括甲烷至加工或未加工之汽油，可以在該等描述與訴求之方法中使用做為進料。任何烴進料可以被具備高溫蒸汽提供該能量或氫/甲烷燃燒提供該能量之一絕熱反應器所使用。

為了對任何類型之進料達成所欲之轉化程度，該吸熱熱負載必須被滿足。滿足該能量要求所要求之最小量氫應進料至該反應器用於燃燒。稍微過量之氫係可接受的，由於該過量氫將會形成氫自由基以啟動並促進該轉化反應。假若太多過量氫係存在，其可以不利地影響烴至烯烴之轉化，由於該等形成之烯烴可能氫化回石蠟。還有，分離該等產物所要求之該壓縮功率將會提高且將不利地影響該經

濟狀況。所以，對特定之煙進料，適當數量之氫應被進料至該反應器。藉由在沒有顯著裂解下預熱該煙進料，該所要求之氫數量可以降低的。

雖然各種實施例已呈現及說明，熟習該項技藝者將認清的是對上文描述之該等方法可以做修正而不悖離本發明之精神與發明範圍。相應地，其將為不言而明的是本發明已透過例子且非藉由限制而說明。

【圖式簡單說明】

第1圖係為本發明之該方法之一實施例之示意圖，其呈現一雙旋管熱解爐。

第2圖係為本發明之一實施例之示意圖，其中，該熱解爐具有一對流區及一輻射區，且稀釋蒸汽係注入該煙進料先於進入該輻射區。

第3圖係為第2圖之該熱解爐之一示意圖，其具有一蒸汽鼓及用於自一淬滅單元回收熱量之連結管線。

第4圖係為該方法之一實施例之一圖解，在其中，一反應器係使用於裂解甲烷或天然氣以形成烯烴。

第5圖係為一曲線圖其呈現於不同反應器溫度下甲烷轉化為烯烴之百分比相對於該反應器中之滯留時間。

第6圖係為用於裂解甲烷或天然氣以形成烯烴之一管狀類型反應器之一圖解。

【主要元件符號說明】

10...熱解爐

12...(第一)旋管

11...管線

13...管線

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 14...(第二)旋管 | 124...反應產物 |
| 16...(旋管)出口 | 125...煙/蒸汽混合物(管線) |
| 18...(旋管)出口 | 126...原產物(產物流) |
| 20...絕熱反應器 | 127...旋管 |
| 22...集管 | 129...(第二)旋管 |
| 24...反應產物 | 130...淬滅單元 |
| 26...原產物 | 140...蒸汽鼓 |
| 30...淬滅單元 | 142...進料管線 |
| 107...(進料)管線 | 144...蒸汽回流管線 |
| 108...煙進料(管線) | 146...進料管線 |
| 109...對流段 | 148...管線 |
| 110...熱解爐 | 200...反應器 |
| 111...輻射段 | 202...(氫)管線 |
| 112...(第一)旋管 | 204...(氧)管線 |
| 113...煙原料 | 206...側壁 |
| 114...旋管 | 208...絕緣層 |
| 115...管線 | 210...第一階段 |
| 116...出口 | 212...(甲烷)管線 |
| 118...出口 | 214...產物管線 |
| 119...稀釋蒸汽(蒸汽管線) | 216...底壁 |
| 120...絕熱反應器 | 218...頂壁 |
| 121...蒸汽管線/稀釋蒸汽 | 220...第二階段 |
| 122...集管 | 300...反應器 |
| 123...管線/(煙/蒸汽混合物) | 302...管子 |

304...(氧)管線

306...金屬壁

308...絕緣物質

310...第一段

312...(甲烷)管線

314...管子末端

320...第二段

第 99101937 號專利申請案 申請專利範圍替換本 103 年 8 月 8 日

七、申請專利範圍：

1. 一種自一煙進料產製烯烴之方法，其包含下述步驟：
 - (a) 提供具有一或多個第一旋管及一或多個第二旋管之一熱解爐，該第一及第二旋管各被安置在該熱解爐的輻射區中；
 - (b) 進料該煙進料至該一或多個第一旋管；
 - (c) 僅進料蒸汽至該一或多個第二旋管；
 - (d) 在該熱解爐中加熱該等第一及第二旋管，其中該第二旋管出口之蒸汽溫度之範圍係介於約 900°C 至約 1100°C 之間，該第一旋管出口溫度之範圍係介於約 700°C 至約 800°C 之間，且該第一旋管之一滯留時間係介於約100毫秒至約800毫秒之間；
 - (e) 合併該等第一及第二旋管之出口以形成一合併之煙/蒸汽流；
 - (f) 進料該合併之煙/蒸汽流至一絕熱反應器；及
 - (g) 在一淬滅單元中淬滅來自該絕熱反應器之出口流。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其進一步包含下述步驟：
 - (h) 在一段預定時間之後，經由該一或多個第一旋管進料蒸汽且經由該一或多個第二旋管進料煙進料。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其進一步包含當其係進料至該一或多個第一旋管及該一或多個第二旋管時，添加稀釋蒸汽至該煙進料之步驟。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中稀釋蒸汽對煙進料

第 99101937 號專利申請案 申請專利範圍替換本 103 年 8 月 8 日

之該比率係從 0.1 至 1.0 重量份。

5. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該第一旋管之數目與該第二旋管之數目係為相等的。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該煙進料係於該熱解爐中加熱至至少 750°C 之一溫度。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含下述步驟：
 - (i) 以預熱水進料該淬滅單元；及
 - (j) 在該淬滅單元中生成蒸汽。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該淬滅單元係為一傳遞管線交換器。
9. 一種用於從一煙進料產製烯烴之方法，其包含下述步驟：
 - (a) 提供具有一或多個第一旋管及一或多個第二旋管之一熱解爐，其中該熱解爐具有一對流區及一輻射區；
 - (b) 進料該煙進料至該一或多個第一旋管，藉由此，該煙進料係於該對流區中預熱；
 - (c) 僅進料蒸汽至該一或多個第二旋管，使得該蒸汽於對流區中預熱；
 - (d) 在該熱解爐之輻射區中加熱該等第一及第二旋管，其中該第二旋管出口之蒸汽溫度之範圍係介於約 900°C 至約 1100°C 之間，該第一旋管出口溫度之範圍係介於約 700°C 至約 800°C 之間，且該第一旋管之一滯留時間係介於約 100 毫秒至約 800 毫秒之間；

第 99101937 號專利申請案 申請專利範圍替換本 103 年 8 月 8 日

(e) 合併該等第一及第二旋管之出口以形成一合併之煙/蒸汽流；

(f) 進料該合併之煙/蒸汽流至一絕熱反應器；及

(g) 在一淬滅單元中淬滅源自該絕熱反應器之該出口流。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其進一步包含下述步驟：

(h) 在一段預定時間之後，經由該一或多個第一旋管進料蒸汽且經由該一或多個第二旋管進料煙進料，藉由此，該煙進料係於該對流區中預熱的。

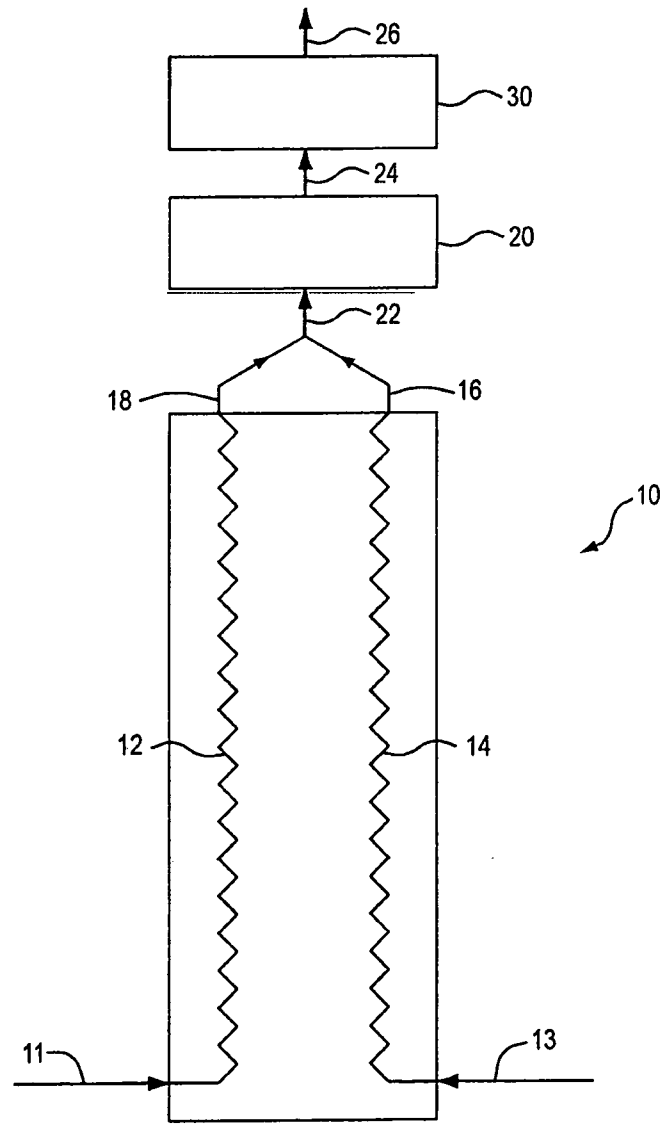
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其進一步包含當其係進料至該一或多個第一旋管及該一或多個第二旋管時，添加稀釋蒸汽至該煙進料之步驟。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其進一步包含下述步驟：

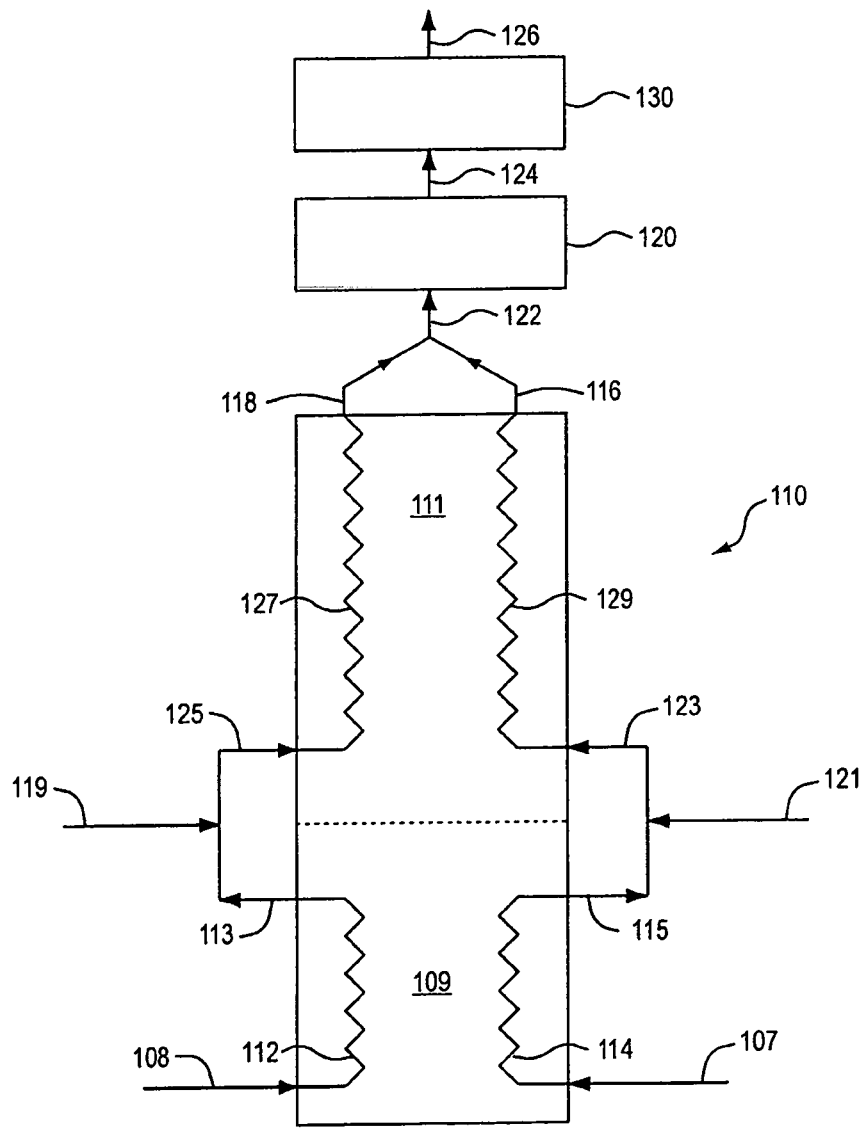
(i) 以預熱水進料該淬滅單元；及

(j) 在該淬滅單元中生成蒸汽。

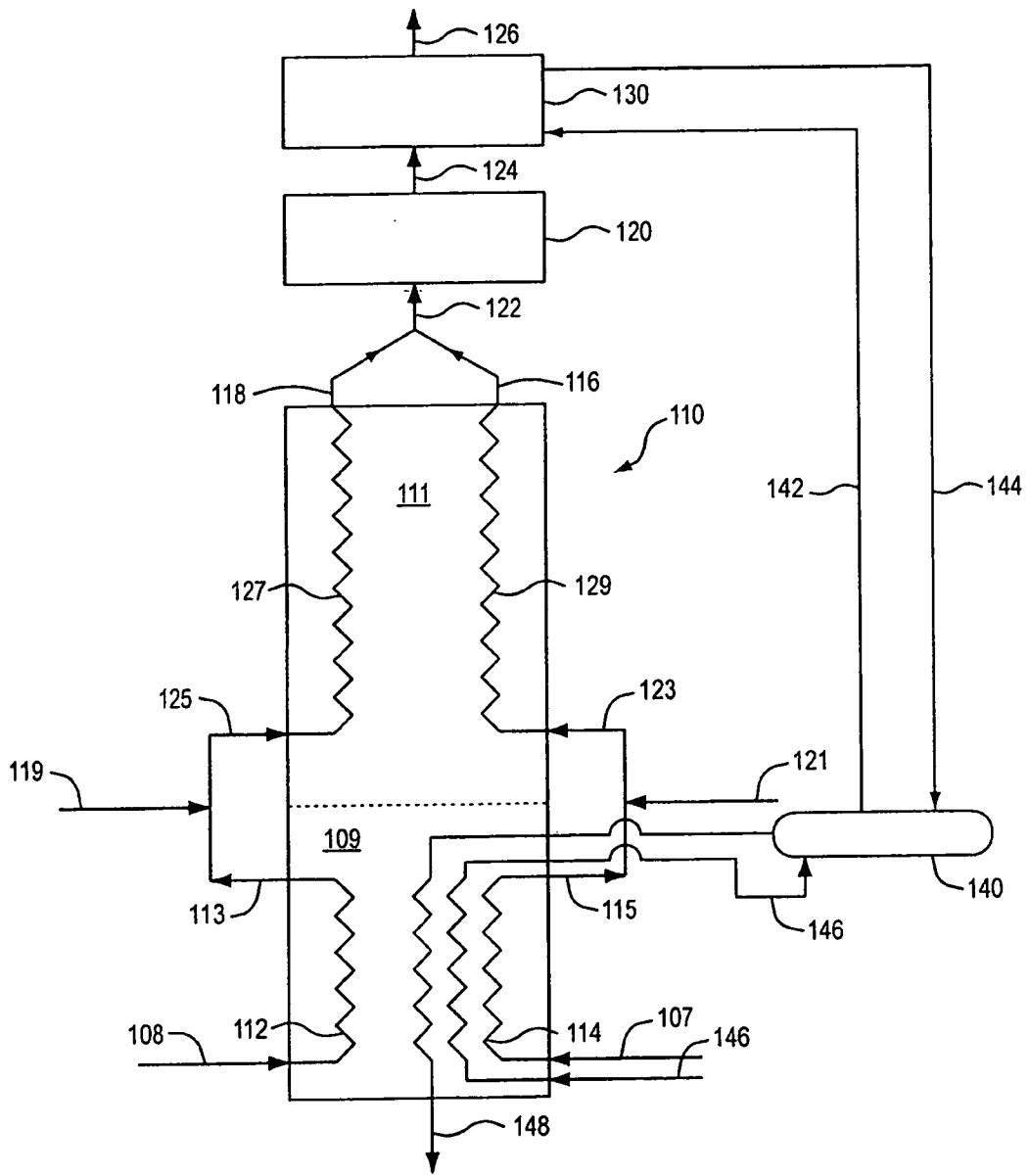
13. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該淬滅單元係為一傳遞管線交換器。



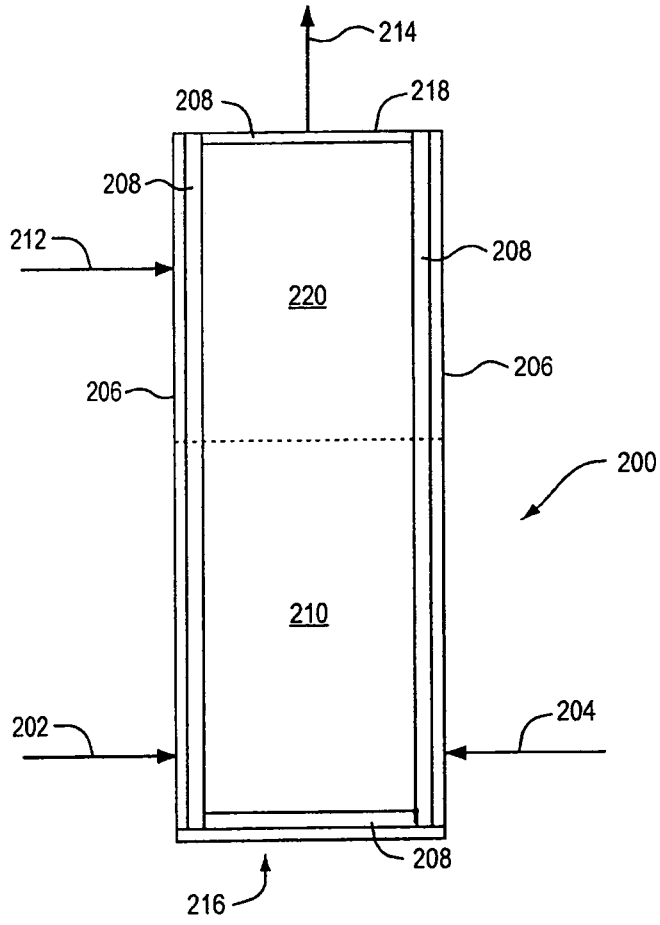
第 1 圖



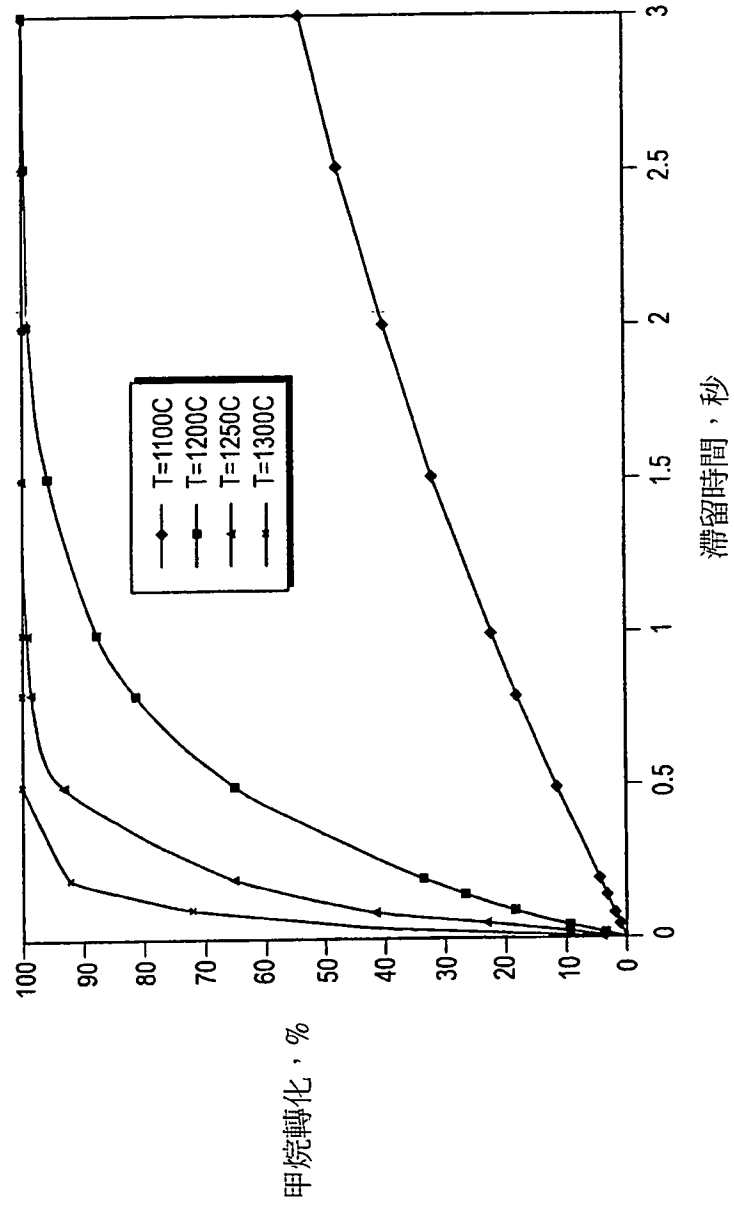
第 2 圖



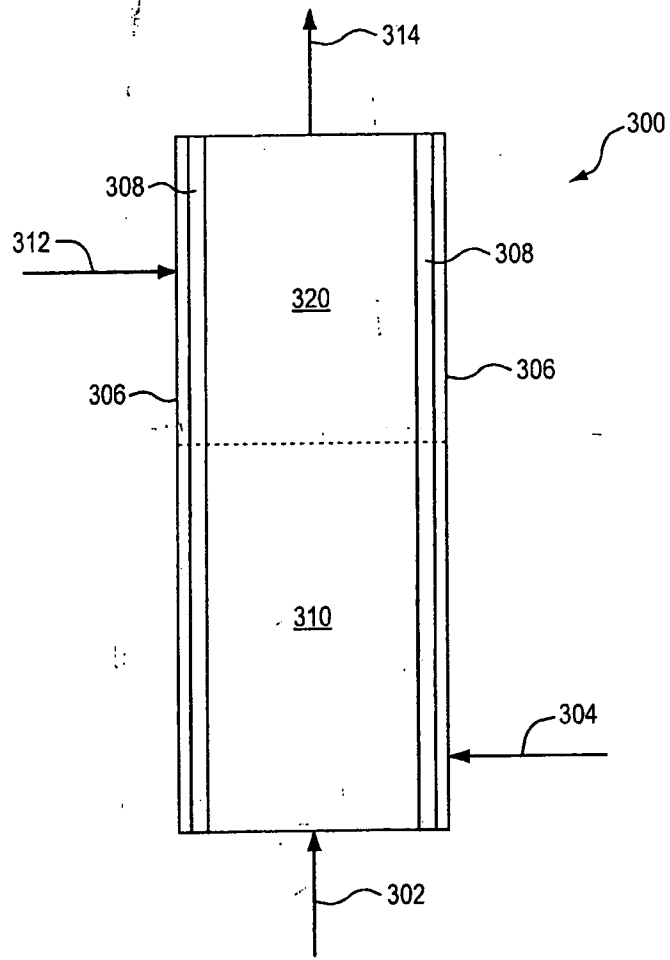
第3圖



第 4 圖



第5圖



第 6 圖